

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平7-501284

第2部門第4区分

(43)公表日 平成7年(1995)2月9日

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I
B 29 C 73/16		2126-4 F	
C 08 L 21/00	L B D	7211-4 J	
21/02	L A Z	7211-4 J	
23/16	L C Y	7107-4 J	
23/20	L C Z	7107-4 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 11 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平6-502469
(86) (22)出願日	平成5年(1993)6月17日
(85)翻訳文提出日	平成6年(1994)2月21日
(86)国際出願番号	PCT/US93/05843
(87)国際公開番号	WO94/00289
(87)国際公開日	平成6年(1994)1月6日
(31)優先権主張番号	902,200
(32)優先日	1992年6月22日
(33)優先権主張国	米国(US)
(81)指定国	E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), C A, J P, K R, U S

(71)出願人	ミシュラン ルシェルシユ エ テクニク ソシエテ アノニム スイス国シーエイチ-1763 グランジュー バコ, ルート ルイーブラユ 10 エ 12
(72)発明者	サンダ, ジョセフ, チャールズ, ジュニア アメリカ合衆国29687 サウス カロライ ナ州, テイラーズ, ロバーツ ロード 414
(74)代理人	弁理士 浅村 哲 (外3名)

(54)【発明の名称】 バンク密封材配合物

(57)【要約】

本発明は、加圧された物品のための密封材組成物、及びその密封材を有する物品にある。本発明は、特に345 kPa (50 psig) より大きな圧力に適用される高圧タイヤのための密封材として有用である。本発明の密封材は、高分子量エラストマー、低分子量液体エラストマー、及び架橋剤からなる。低分子量液体エラストマーは実質的に鉄を含まない。

BEST AVAILABLE COPY

特表平7-501284 (2)

請求の範囲

1. 高分子量エラストマー、低分子量液体エラストマー、及び架橋剤からなり、然も前記低分子量液体エラストマーが実質的に鉄を含まない加压物品用密封材。
2. 低分子量液体エラストマーの鉄含有量が 10 ppm より少ない請求項 1 に記載の密封材。
3. 低分子量液体エラストマーの少なくとも一部分が、ヒドロキシル、カルボキシル、又はアミノ基を有する化学的に変性されたものである請求項 1 に記載の密封材。
4. 架橋剤がチタン酸エステルである請求項 3 に記載の密封材。
5. 低分子量液体エラストマーが、熱解重合された天然ゴム、低分子量まで重合された合成シス-ポリイソブレン、液体解重合ブチルゴム、液体ポリブテン、及び液体 E P D M からなる群から選択される請求項 1 に記載の密封材。
6. 硬化剤が、チタン酸エステル、キノイド硬化剤系、有機過酸化物、又は硫黄硬化剤系である請求項 5 に記載の密封材。
7. 低分子量エラストマーが、2,000~100,000 の範囲の分子量を有する請求項 1 に記載の密封材。
8. 50~90 重量部の高分子量エラストマー及び 10~50 重量部の低分子量エラストマーからなる請求項 1 に記載の密封材。
9. 低分子量エラストマーが、反応性基を持つように化学的に変性されていないポリイソブレンと、化学的に変性され反応性基を有する合成シス-ポリイソブレンとの混合物であり、然も硬化に有効な量のチタン酸エステル架橋剤を更に含む請求項 1 に記載の密封材。
10. 低分子量エラストマーが、低分子量エラストマーの全重量に亘り、約 2~5 重量% の合成カルボキシル化シス-ポリイソブレンを含有する請求項 9 に記載の密封材。
11. カルボキシル化シス-ポリイソブレンが、1 分子当たり約 3 個のカルボキシル基を有する請求項 10 に記載の密封材。
12. 高分子量エラストマー、低分子量液体エラストマー、及びチタン酸エス

テル架橋剤からなり、然も前記低分子量エラストマーが、(a) 本質的に鉄を含まず、反応性基を持つように化学的に変性されてはいないポリイソブレンと、(b) 混合物の全重量に亘り、化学的に変性され、チタン酸エステルと反応することができる過酸カルボキシル基を有する部分的に重合されたシス-ポリイソブレン約 2%~5%との混合物であり、然も前記部分的に重合されたシス-ポリイソブレンが 1 部分当たり約 3 個のカルボキシル基を有し、実質的に鉄を含まない、高圧チューブレスタイヤのための密封材。

13. 20~70 の範囲の 6.5, 5°C (150°F) MLP : ML (3+4) の硬化最大ムーニー粘度を有する請求項 12 に記載の密封材。

14. 請求項 1 に記載の密封材を有する高圧タイヤ。

15. 345 kPa (50 psig) より大きな圧力に適用される請求項 14 に記載のタイヤ。

16. 請求項 12 に記載の密封材を有する高圧タイヤ。

17. 345 kPa (50 psig) より大きな圧力に適用される請求項 16 に記載のタイヤ。

18. 345 kPa (50 psig) ~552 kPa (80 psig) の範囲の圧力に適用される請求項 16 に記載のタイヤ。

明細書

パンク密封材配合物

【技術分野】

本発明は、加压された物品のパンクを密封するのに有用な密封材配合物に関する。本発明は、特に比較的高圧のチューブレスタイヤのための密封材配合物に有用である。本発明は、本発明の密封材を具えたチューブレスタイヤ、特に高圧チューブレスタイヤにも関する。

【背景技術】

米国特許第 3,981,342 号明細書には、空気チューブレスタイヤのためのパンク密封用組成物が記載されている。その組成物は、高分子量エラストマー、低分子量液体エラストマー、及びそれらエラストマーを部分的に架橋するための架橋剤からなる。実施例で用いられている低分子量エラストマーは、ハードマン社 (Hardman Co.) から商標名 D P R - 400 として市販されている熱解重合された天然ゴムである。本発明と比較するために D P R - 400 の試料を分析すると、比較的多量の鉄を含み、例として或る試料は 2.5~2.500 ppm の範囲の鉄を含むことが判明した。この特許は、他の低分子量液体エラストマー、例えば低分子量に重合したシス-ポリイソブレン、液体ポリブタジエン、液体ポリブテン、液体 E P D M 、及び液体ブチルゴムを用いることができるることにも言及している。しかし、これらの他の低分子量液体エラストマーはその用途について商標登録された例は示えられていない。

米国特許第 4,064,922 号明細書には、空気チューブレスタイヤのためのパンク密封用組成物が記載されている。その組成物は、高分子量エラストマー、低分子量エラストマー、及びそれらエラストマーを部分的に架橋するための架橋剤からなる。その実施例の殆どで用いられている低分子量液体エラストマーは、ハードマン社から商標名 D P R - 400 として市販されているものと同じ熱解重合した天然ゴムである。好ましい架橋剤はチタン酸エステルである。この特許は低分子量液体エラストマーがエンジェイ (Enjay) から市販されているブチル (Butyl) L M 430 である実施例も含んでいる。これは平均分子量が 32,000 である液体ポリイソブレンである。組成物は低い不飽和度 (約 4 モル%) を有

する。

米国特許第 4,209 号明細書には、空気チューブレスタイヤのためのパンク密封用組成物が記載されている。その組成物は、高分子量エラストマー、低分子量液体エラストマー、及びそれらエラストマーを部分的に架橋するための架橋剤からなる。実施例で示されている低分子量液体エラストマーは、ハードマン社から商標名 D P R - 400 として市販されている熱解重合された天然ゴムである。この密封材は硬化前にタイヤのウエブに適用され、次にタイヤ硬化工程でタイヤと共に硬化されていると言う点で横層密封材である。好ましい架橋剤は、P-キノンジオキシムの如きキノイド硬化剤系、又は過酸化ジクミルの如き有機過酸化物又はヒドロペルオキシドである。

【発明の要旨】

本発明は、チューブレスタイヤの如き加压された物品のための密封材配合物に関する。その密封材配合物は、高分子量エラストマー、低分子量液体エラストマー、及び架橋剤からなる。本発明は、実質的に鉄を含まない低分子量液体エラストマーを用いることにより、硬化後の密封材の回転強度を減少させることができるとする発見に基づいている。

低分子量液体エラストマーの鉄含有量は、10 ppm より少ないと好ましい。

好ましい密封材配合物は、低分子量エラストマーの一部が反応性基を有するように化学的に変性されており、架橋剤がその低分子量エラストマーの反応性基と反応するチタン酸エステルである密封材配合物である。チタン酸エステル架橋剤は、ゴム 100 部に対し 2~10 部 (phr) の量で用いられるのが好ましい。

チタン酸エステルと反応する反応性基の例は、ヒドロキシル基、カルボキシル基、及びアミノ基である。

好ましい低分子量エラストマーは、実質的に鉄を含まないように処理した熱解重合液体ポリイソブレン、及び低い分子量まで重合した、同じく実質的に鉄を含まない合成液体シス-ポリイソブレンである。

本発明の実施で好ましい他の架橋剤は過酸化物である。硫黄硬化剤も用いるこ

特表平7-501284 (3)

とができる。複数種化剤と共に用いるのに好ましい低分子量エラストマーは、大きなモル%不飽和度を有するエラストマーである。

本発明で用いることができる他の低分子量液体エラストマーは、鉄含有量が10 ppm未満になるように処理したものとして、液体ポリブタジエン、解重合した液体ブチルゴム、及び液体エチレン・プロピレン三元共重合体（EPDM）である。

本発明は、本発明の密封材配合物を硬化することにより得られた密封材を有するタイヤにも関する。本発明は、特に高圧タイヤ、例えば50 psiより大きな圧力に対して用いられるタイヤに関する。

〔好ましい想起についての記述〕

本発明の高分子量エラストマーは、架橋することができるどのような高分子量エラストマーでもよい。例として、共役ジオレフィンを基にしたゴムの如き高度に不飽和のゴムであり、例えば、それらはポリイソブレン（特に天然又は合成のシス-ポリイソブレン）、ポリブタジエン（シス含有量の大きなポリブタジエンを含む）、ポリクロロブレン（ネオブレン）のような単独重合体、又は大部分がブタジエンの如き共役ジエンで、僅かな部分のステレン又はアクリロニトリルの如きモノエチレン系不飽和共重合性单量体との共重合体によって示されるような共重合体でもよい。別法として、不飽和度の低いエラストマーを用いることでもでき、特にブチル型ゴム（イソブチレンの如きイソオレフィンと少量のイソブレンの如き共役ジエンとの共重合体）、又はEPDM型のもの（エチレン及びプロピレンの如き少なくとも二種類の異なるモノオレフィンと、少量の、ジーエチクロベンタシエン、1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンの如き非共役ジエンとの共重合体）を用いてもよい。EPM又はエチレン・酢酸ビニルの如き能和エラストマーでも、適切な硬化剤系を用いることにより、使用することができる。エラストマーはエマルジョン製造又は溶液製造されたものでもよく、立体特異性でもよく或は他のものでもよい。固体エラストマーの分子量は通常50,000を越えており、通常60,000から二、三百万以上の範囲内に入る。通常、固体エラストマー成分は、100°C (212°F) で20~160ML-4の範囲内のムーニー粘度を有する。

本発明の低分子量液体エラストマーは、本質的に鉄を含まないように処理されたものであり、好ましくは鉄含有量が10 ppmより少ないものである。低分子量エラストマーを製造する場合、エラストマーが鉄を取り込む可能性があり、例えば、装置或は触媒汚染物から鉄を取り込むことがある。例として上記特許の実施例で用いられているハーマン社から市販されているDPR-400の如く解重合した天然ゴムの試料を鉄含有量について分析すると、分析した試料により、約25~2,500 ppmの鉄を含むことが判明している。特に成る例では150 ppmの鉄含有量を持っていた。別の例では2,500 ppmの鉄含有量を持つていた。解重合した天然ゴム中に存在する鉄は、用いた解重合法に起因し、解重合工程中に粗成形物に入った鉄によるものもある。その鉄分は、天然ゴムの原料からの汚染によるものであろう。本発明により、低分子量エラストマー中に鉄が存在することは、密封材の酸化安定性に悪影響を与えることにより、密封材の性質に悪影響を与えることが見出されている。

本発明の密封材の主成分は解重合した天然ゴム、又は同等な性質を有する液体合成ゴムであるので、密封材の酸化安定性が重要であるとは予想されないのである。驚いたことに、密封材の酸化安定性を改良することにより、密封材の回転流動の減少が得られ、一層よい粘着性及び一層よい密封性能も得られることが見出された。改良された酸化安定性は、高圧用途には特に重要であることが判明している。

本発明の目的は、高圧タイヤ、例えば345 kPa (50 psi) より高く、例えば、586 kPa (85 psi) までの圧力に適用されるタイヤに有用な密封材を与えることである。回転流動性の増大又は粘着性の低下及び密封性能の低下によって証明されるような酸化に対する不安定性は、慣用的な207~276 kPa (30~40 psi) タイヤで顕著に表れて来る。しかし、本発明では、一層高い圧力、例えば345~586 kPa (50~85 psi) の圧力に対して適用されるタイヤの場合には、酸化に対する不安定性の影響は一層強く現れ、酸化安定性が非常に重要なことが判明している。

通常、低分子量液体エラストマーは、1,000~100,000の範囲の分子量を有する。低分子量エラストマーは化学的に変性してもよく、分子中に反応

性基を有し、好ましくは1分子当たり2~10個の反応性基を有しているともよい。好ましい反応性基はカルボキシル、ヒドロキシル、及びアミノ基である。

好ましい低分子量エラストマーの一つは、実質的に鉄を含まないように処理した解重合天然ゴムである。そのようなエラストマーの一つは、ハーマン社から商標名「イソレン（ISOLENE）400」として市販されている解重合されたポリイソブレンである。この物質は典型的には液体であり、約90,000の分子量及び9.2%の不飽和度を有する。その粘度は約38°Cで3,000~5,000 poアズである。「イソレン400」の試料を分析すると、典型的には、約1.8~5.4 ppmの範囲の鉄含有量を有することが見出されている。「イソレン400」は銅及びマンガンの如き金属を低い含有量で含んでいる。「イソレン400」の或る分析では、約0.87の比較的大きな水酸基価(hydroxyl number)を有することを示していた。この化合物は末端ヒドロキシル基を有するものとしては市販されていない。しかし、実際にはそのような基を有し、それらは、用いられた架橋剤、例えばチタン酸エステルと反応することになるであろう。

別の好ましい低分子量液体エラストマーは、低い分子量まで重合した合成シス-ポリイソブレンである。好ましいそのようなエラストマーは、クラレ（Kuraray Co., Ltd.）から商標名「シリ-403」として市販されているものである。この化合物は25,000の平均分子量を有し、分析により、約1.8~2 ppmの平均鉄含有量を有することが判明している。それは化学的に変性されており、1分子当たり三つの反応性部位（カルボキシル基）を有する。その沃素値(Iodine number)は3.68である。

化学的に変性されていない低分子量合成シス-ポリイソブレンを用いることができる。そのような化合物の一つは、クラレから商標名「シリ-50」として市販されている。この化合物は47,000の平均分子量を有し、分析により、約1 ppmの平均鉄含有量を有することが判明している。合成シス-ポリイソブレンであるとして、それは100モル%の不飽和度を有する。この化合物は、官能基を持たないか、又は化学的に変性されていないものとして固体であるが、その化合物を分析すると、分子中に脆らかヒドロキシル基を有することがあることを示している。これは、「イソレン400」の場合のように、架橋剤との反応

に与かるであろう。

次の実施例の中で、実施例2及び3では、「シリ-50」をそのまま用いて、良好な結果が得られた。しかし、次の実施例4では、「シリ-50」を、少量(5%)の化学的に変性した「シリ-403」と共に用い、一層よい結果が得られている。これはチタネット硬化剤系を用いていた。従って、本発明の実施例4の好ましい低分子量エラストマー組成物は、混合物の少量部分が、化学的に変性された合成シス-ポリイソブレンである混合物である。

化学的に変性したシス-ポリイソブレンが、チタネット硬化剤系と余りにも反応性になり過ぎることがある。例えば、やはりクランから市販されている「シリ-410」の如き化合物は、カルボキシル化され、1分子当たり10個のカルボキシル基を有するが、チタネット硬化剤系の場合、仮え「シリ-50」の如き化学的に変性されていないシス-ポリイソブレンにほんの少量添加しただけでも余りにも反応性になり過ぎると考えられる。カルボキシル基はヒドロキシル基よりも反応性である。

本発明により、ユニロイヤル・ケミカル社（Uniroyal Chemical Co., Inc.）から商標名「トリレン（TRILENE）67」として市販されている液体EPDMを用いることもできる。この化合物は約6,000の分子量を有する。この化合物はエチリデンノルボルナジエンと共重合されたエチレン及びプロピレンの共重合体である。それは9の沃素値を有する。

ハーマン社から商標名「カレン（KALENE）260」として市販されている液体ポリブテンを用いることもできる。この化合物は高粘度液体ゴムであり、1.8 ppmの鉄を含有することが判明している。

本発明の実施例用いることができる別の低分子量液体エラストマーは、ハーマン社から商標名「カレン600」として市販されている液体合成解重合ブチルゴムである。この化合物は約36,000の分子量を有し、鉄含有量は4.1 ppmより少ないとが判明している。この化合物は低い%の不飽和度を有し、反応性部位が殆どない。しかし、それはチタネット硬化剤系とよく反応する。

ハーマン社は商標名「カレン1300」として合成液体解重合ブチルゴムし市販しており、それを用いることもできる。この化合物は42,000の分子量

特表平7-501284 (4)

を有する。しかし、「カレン800」と同様に、この化合物は殆ど反応性部位を持たず、低い%の不飽和度を有する。しかし、「カレン1300」も、チタホート硬化剤系とよく反応する。この化合物は42,000の平均分子量を有する。

上記記載では殆ど鉄を含まないことに重点が置かれてきたが、銅及びマンガンの如き他の金属も、もし存在すると、同様に酸化に対する不安定性を起こすことがある。これらの金属の含有量も低いことが重要である。「DPR400」を分析して、約2.8~3.3ppmの銅及び8~10ppmのマンガンを含有することが見出されている。これに対し、「イソレン400」は、分析により僅か約0.4ppmの銅及び0.06ppmのマンガンしか含まないことが判明している。同様に、「LIR-50」は、僅か0.4ppmの銅及び0.08ppmのマンガンしか含まないことが見出されている。「カレン360」は、僅か0.4ppmの銅及び0.07ppmのマンガンしか含まないことが見出されている。「カレン800」は、僅か0.6ppmの銅及び0.1ppmのマンガンしか含まないことが見出されている。

本発明の実験で好ましい架橋剤は、式、(R-O)-T₁〔式中、Rはアルキル基の如きヒドロカルビル基であり、例えば1~12個の炭素原子、好ましくは3~8個の炭素原子を有するアルキル基、又はクレジル(cresyl)の如き6~10個の炭素原子を有するアリール基である〕のチタン酸テトラヒドロカルビルエステルである。

チタン酸エステルを、本発明の高分子量エラストマーと低分子量エラストマーハとの混合物に添加した場合、その混合物の硬化は、チタン酸エステルのアルコキシ部分に相当して、アルコールの蒸発により達成される。低沸点アルコールのチタン酸エステルは、高沸点アルコールのチタン酸エステルよりも一層迅速な硬化を行う。例えば、チタン酸イソプロピルはチタン酸ブチルよりも速い硬化を行う。チタン酸エステル架橋剤を使用する利点は、硬化が室温でも進行することである。一般に、室温での硬化には1~10日が必要である。もし望むならば、熱を適用することにより、例えば、密封材を適用した後、タイヤを10~37.8℃(50~100°F)の頃かい部屋中に貯蔵することにより密封材の硬化を一層速く行わせることができる。そのような温度では密封材層は1~5日で密封

能を果たすのに充分な接着状態になる。しかし、タイヤに加えられる熱は少ない程度よい。チタン酸エステルを用いる利点は、何等熱を加えることなく硬化を行うことができるということである。

別の利点は、もし密封材が、アルコールの蒸発を妨げる程度密に密封されるならば、121.1°C(250°F)で1週間程の長い間貯蔵しても未硬化のままであると言ふことである。

チタン酸エステルを用いた硬化では、そのエステルは低分子量エラストマーと高分子量エラストマーの両方を架橋する。低分子量エラストマーに関しては、チタン酸エステルはエラストマーの重合体鎖を架橋し、存在することがあるカルボキシル、ヒドロキシル、又はアミノ基とともに架橋する。本発明の実験で最もよい結果は、低分子量エラストマーが少なくとも脱らかの遊離反応性基を有する場合に達成されている。

架橋剤として、硫黄又は硫黄生成物質を基にしたもの(例えは、二硫化テトラメチルチウム)及び慣用の硫黄加硫促進剤の如き硫黄硬化剤系; 補足酸化剤と一緒にした又はしていないp-キノンジオキシム(ユニロイヤル・ケミカルから商標名「GMP」として市販されている)の如きキノノイド硬化剤系; 過酸化ジクミル、クメンヒドロペルオキシド、メチルエチルケトンヒドロペルオキシドの如き有機過酸化物(又はヒドロペルオキシド)、又はアゾビスイソブチロニトリルの如き他のラジカル発生触媒; 及びMDI(4,4'-メチレンビスフェニレンイソシアネート)の如きポリイソシアネートを用いることもできる。TDI(トルエンジイソシアネート)、及びPAPI(ポリメチレンポリフェニルイソシアネート)、同様にMDI及びTDIの二重体及び三重体も用いることができる。硫黄硬化剤系ではかなりの水準の不飽和が必要であり、過酸化物硬化剤系では或る程度重要である。解重合した天然ゴム及び合成シス-ポリイソアレンの両方共、硫黄又は過酸化物硬化剤系と一緒に用いるに望ましい不飽和度を有する。

本発明の密封材組成物は、二種類のエラストマーの量に基づき、大きな割合、即ち50重量%より多く、90重量%までの全低分子量エラストマーを含有するのが好ましい。用いられる架橋剤の量は、用いられる特定のエラストマー及びそれらの割合、更に特定の架橋剤及び架橋工程の条件によって変化するであろう。

通常、用いられる量は、希望の密封材機能を果たすのに充分な接着性及び耐久性を維持しながら、93.3°C(200°F)までの温度及び160.9Kph(100mph)までスピードアップしても、タイヤ中の組成物の流动を防ぐのに充分な量である。

一般に、チタン酸エステルを用いた場合、2~10phr(ゴム100部当たりの部)のチタン酸エステルを、硬化すべきエラストマーに添加する。好ましくはチタン酸エステルの量は2.5~8phrの範囲内にある。

過酸化物又はヒドロペルオキシド架橋剤(ラジカル発生触媒)を用いる場合、架橋剤の量は、好ましくは約0.1~1.5phr、一層好ましくは0.2~1.1phrの範囲にある。硫黄含有又はキノノイド型硬化剤を用いる場合、その量は、好ましくは約0.5~2phrの範囲にあり、一層好ましくは約0.7~1.5phrの範囲にある。

本発明の組成物は、もし望むならば、種々の適当な付加的配合成分、例えはカーボンブラックの如き顔料、粒状無填充剤、増量剤、粘着剤、安定化剤、及び酸化防止剤を更に含有していくてもよい。本発明の組成物に線維状充填剤を添加することは望ましくない。

粘着剤、安定化剤又は酸化防止剤と一緒ににして又はせずに、成分の割合、主に高分子量エラストマー、低分子量エラストマー、及び架橋剤の割合は、大きなローターを用いた26.7°C(80°F)での未硬化ムーニー粘度(ML(3+4), 26.7°C(80°F))で、好ましくは30~110、一層好ましくは35~60の範囲の粘度を与える。初期ムーニー粘度が30より低いと、組成物は密封材硬化前の保存中にタイヤの肩及び側壁領域上に流れ落ち、更にタイヤがパンクした時穴から流れ出る傾向がある。ムーニー粘度が70より大きいと、組成物の密封能力がチネート法では損なわれる。粘度が70より大きいと、預留法が必要になるであろう。

エラストマー成分の比率は、好ましくは20~70(大きなローター、M/L)、一層好ましくは25~55の範囲、更に一層好ましくは25~45の範囲の6.5, 6°C(150°F)での硬化最大ムーニー粘度(Cured Peak Mooney viscosity)(通常4分ムーニー曲線の90秒の所で得られる最大の読み)を与える。大

きな圧力に対しては大きな値が望ましい。

どのような理論によっても拘束されたくないが、本発明では低分子量エラストマーがパンク密封材に必要な接着性及び流動特性を付与すると考えられる。パンクを起させたものをタイヤから抜き取った時、そのパンクを起こしたものによって開けられた穴の中に密封用組成物が流れ込む。高分子量エラストマーは密封材組成物の支持構造としての機能を果たす。暑い天候の時、高速ではタイヤは非常に熱くなり、121.1°C(250°F)位の高い温度に到達する。高分子量エラストマーは遠心力によりタイヤの肩からタイヤクラウンへ組成物が流れれるのを妨げる。そのような流動はタイヤの肩を保護しなくなる。鉄含有量の低い低分子量エラストマーを用いることにより、密封材中に起るる酸化は少なくなり、高分子量エラストマーの支持構造体の一体性と共に低分子量エラストマーの接着性及び流動特性が維持される。高度に架橋した酸化安定性低分子量エラストマーが存在することにより、更に密封材の支持構造が向上する。

本発明の組成物中に含有せることができ粘着剤又は可塑化用物質は、ロジンエステル(例えは、「ステイベライトエステル(STAYBELITE ESTER)10」、脂肪族石油炭化水素樹脂(例えは、「ピコパル(PICCOPEAL)A-70」)、α-ビニンから説明されたポリテルペン樹脂(例えは、「ピコライト(PICCOLYTE)A-10」)、β-ビニン(例えは、「ピコライドS-25」)、スチレン及び開端单量体からの樹脂(例えは、「ピコラスティック(PICCOLASTIC)A-5」)、及びジシクロベンタジエンから作られた樹脂(例えは、「ピコジエン(PICCOTIEN)2215」)の如き低分子量物質である。上記商標名は全てヘルクレス社(Hercules, Inc.)により所有されている。用いることができる他の粘着剤又は可塑化剤は、1970年1月1日に公報されたシュミットその他の米国特許第3,544,494号明細書に記載され、ストラクトール社(Struktrol Co.)から商標名「ストラクトール(STRUXTOL)」として販売されている、鉛油精製残渣とホルムアルデヒド及び研磨触媒との反応から得られた樹脂である。

本発明を実施する場合、成分を一緒に混合し、好ましくはペーカー・パーキンス(Baker-Perkins)から市販されている「シグマ(SIGMA)」(商標名)ブレード混合機の如き密閉された系中で、或は密閉した「ブラベンダー混合機(BRABENDER)

R MIXER)」(C.W.ブランダー・インストルメンツ社(Brabender Instruments, Inc.)の商標名)中で蒸発させない条件下で混合する。

別法として、例えば、チタン酸エステルの場合、架橋剤はn-ヘキサンの如き不活性揮発性有機溶媒中で、好ましくは早過ぎるゲル化を抑えるためエチルアルコールの如き揮発性アルコールを少量存在させて、溶液中のエラストマーと混合することができる。次に溶媒とアルコールを蒸発しただけでゲル化が起きる。そのような場合、混合は、ゲル化を抑制した条件下で、即ち蒸発を起こさない条件下で行い、次にその混合物を希望の形態にタイヤに適用した後に、混合物を大気で解放して蒸発を起こす状態に持って行くだけでゲル化ができる。

タイヤの内部表面に密封材層を適用するために、密封材組成物を希望の厚さ及び幅を有する層又は帯の形でタイヤ中に押出すことができる。上昇させた温度で押出すために、硬化剤系は、押し温度で早過ぎる反応を起こさず、後で押し温度よりも高い温度で組成物を硬化させるようものであるのが好ましい。その一つの例は過酸化物硬化剤系である。チタン酸テトラヒドロカルビルエステル硬化剤は、そのチタン酸テトラヒドロカルビルエステル含有密封材を上昇させた温度で早過ぎる硬化を起こすことなく押出すことができ、或は室温で押出すことができる点で有利である。上で示したように、アルコール(硬化反応の副生成物として形成される)が組成物から逃げてしまうまで硬化は行われない。もし押し条件が、例えばバレル型押し出し器から押出すことにより得られるような、非蒸発性のものであるならば、硬化は上昇させた温度でも起きない。本発明の密封材組成物をタイヤに適用した後、アルコールを密封材層から自由に蒸発させれば、加热しなくとも硬化が進行する。

別法として、本発明の密封材は適当な幅及び厚さを有する帯として製造し、次に適当な手段によってタイヤの内部に適用し、接着剤によってタイヤに接着させてもよい。

更に別な方法として、本発明の組成物を溶媒接着剤として、例えば上で述べたようにn-ヘキサン又は他の適当な揮発性有機溶媒中に入れた溶液として調製してもよい。次にこの接着剤をタイヤ裏面の内側表面の希望の領域上に、例えば噴霧又はブラシ掛けにより、希望の厚さに蓄積させるのに必要な数の被覆として塗

用する。

本発明の実施で用いることができる別の方法は、米国特許第4,913,209号明細書に記載されているように、タイヤを製造する時にタイヤ組立体中に層として密封材層を組み込むことである。密封材材料の帶をタイヤ形成ドラム上に置き、次にタイヤ裏面及び他のカーカス部品をその密封材層上に積み重ねる。密封材層は、最初にドラム上に可搬性の剥離材層を覆き、次に密封材層及び残りのタイヤ部品を重ねることにより、タイヤ形成用ドラムに接着しないようにすることができます。次に組合せた複層体をタイヤ硬化条件、典型的には、加圧下で約135°C(275°F)~約204.4°C(400°F)の範囲の温度にかける。

米国特許第4,913,209号明細書に従って複層密封材を製造する場合、好ましい硬化剤は、米国特許第4,913,209号明細書に記載されているように、過酸化ジクミルの如き有機過酸化物又はヒドロペルオキシドである。ナタネート硬化剤系を使用することは、一般にタイヤ預層型構造とは両立しない。

次の実施例は本発明を例示するものである。

実施例1

低分子量エラストマーとして、商標名「イソレン400」として市販されている解重合天然ゴムを含む試験密封材組成物(FN8121)を調製した。この解重合天然ゴムは、上で述べたように、鉄含有量が低いことが見出されている。

対照組成物(FN8120)も調製した。この対照組成物では、低分子量エラストマーとしてハードマン社から商標名「DPR-400」として市販されている解重合天然ゴムを用いた。この組成物は、上で示したように大きな鉄含有量を持っていた。

試験組成物及び対照組成物は、用いた低分子量エラストマーを除き、正確に同じ配合物になっていた。両方の組成物の高分子量エラストマーは、中間の軟質ゴム(SXR-20)と保溼マレーシアゴム(SMR-5)との、75部SXR-20對25部SMR-5(重量による)の比の混合物であった。高分子量エラストマー混合物を、バイヤー(Bayer)から商標名「レナシット(RENACIT)VII」として販売されている素練促進剤(peptizer)の0.13phrと混練した。高分子量エラストマー及び低分子量エラストマーを次の割合で一緒に混合した：

の結果が得られた。

高分子量エラストマー 57.22部
低分子量エラストマー 42.86部
高分子量エラストマーはパンバリーミキサーで予め混練りした。それらをギッタード(GUITTARD)混合機中で低分子量エラストマーと、次の如き付加的密封材成分と一緒に混合した：

成分	phr
ホモジナイザー(ストラクトールMS-40)	42.86
粘着化剤(ビコバル100-5)	14.28
酸化防止剤(ナウガード(NAUGARD)DSTDTP)	0.23
酸化防止剤/オゾン防止剤(フレクスゾン(FLEXZONE)11L)	0.11
酸化防止剤(インガノックス(INGANOX)1035)	0.11
酸化防止剤(ポリガード(POLYGARD))	0.11
硬化剤(チタン酸テトラヒドロカルビルエステル(THTP))	2.52
混合溶剂密封材(ワークアウェイ(WORKAWAY))	17.82

混合後の試験組成物は40の26.7°C(80°F)ML(1+4)の未硬化ムーニー粘度、及び29の6.5.6°C(150°F)MLP:ML(3+4)の硬化最大ムーニー粘度を持っていた。

混合後の対照組成物は45の26.7°C(80°F)ML(1+4)の未硬化ムーニー粘度、及び44の6.5.6°C(150°F)MLP:ML(3+4)の硬化最大ムーニー粘度を持っていた。

P235/70R15のタイヤサイズ及び17.9cm(7.03in)のトレッド幅を有するタイヤを、タイヤ1本当たり1.46kg(3.22ポンド)の試験密封材及び対照密封材を用いて製造した。タイヤをNTO試験法を用いて密封材の流動性について測定し、その場合タイヤを最初80.5Kph(50mph)の速度で駆動した。次に速度を8.1Kph(5mph)刻みで次第に増加し、各增加段階で1時間維持し、112.7Kph(70mph)まで増大した。次にタイヤを120.7Kph(75mph)で1時間駆動し、8.1Kph(5mph)刻みで次第に増大し、各段階で半時間維持し、144.8Kph(90mph)まで増大した。各試験の前及び後で密封材の厚さを測定した。次

密封材厚さ in.	試験組成物 (F N 8121)	密閉材厚さ 1n. 対照組成物 (F N 8120)			
		NTO 値 (mm)	NTO 値 (mm)	差 (mm)	差一前 (mm)
1.50*	0.148	0.136	-0.012	0.136	0.125
1.50*	0.162	0.172	0.010	0.162	-0.157
2.15*	0.164	0.160	0.016	0.162	0.170
2.15*	0.170	0.187	0.017	0.165	0.181
2.00*	0.172	0.202	0.030	0.181	0.191
1.50*	0.162	0.195	0.033	0.166	0.165
1.00*	0.151	0.167	0.016	0.159	0.173
0.50*	0.158	0.165	0.007	0.162	0.170
中心線から の距離 (in.)	平均厚さ in.	密封材厚さ 1n.	NTO 値 (mm)	NTO 値 (mm)	差 (mm)

表1

中心線から 7. 62 cm (3.1 n) 及び 8. 89 cm (3.51 n) の位置での平均厚さの減少を示した回転流動性は、鉄を含まない試験組成物 (イソレン 4.00) の場合 0. 04 mm (0. 00151 n) であり、鉄含有対照組成物 (DPR-400) の場合 0. 15 mm (0. 00601 n) であった。中心線から 7. 62 cm (3.1 n) 及び 8. 89 cm (3.51 n) の場所は、このタイヤにとっては密封材流動性に最も重要な場所である。なぜなら、それらは、遠心力によりタイヤの中心線の方への流れが最大になりやすい場所だからである。表1の結果は、本質的に鉄を含まない本発明の試験組成物の方が、鉄を含有する低分子量エラストマーを用いた対照組成物に比較して、遙かに小さい回転流動性 (7.5% 小さい回転流動性) を示している。これらの結果は、鉄汚染密封材に比較して、鉄を含まない密封材の方が低い粘度であるにも拘わらず得られている。粘度が低い程、通常一層流動し易いと予想されるであろう。

実施例2

低分子量エラストマーとして、商標名「LIR-50」として市販されている液体合成シスボリイソブレンゴムを含む試験密封材組成物 (F2) を調製した。このゴムは、0. 97 ppm の低い鉄含有量を持つことが見出されている。このゴムは化学的に変性されていない。しかし、それは複合分子中に幾つかのヒドロキシル基を持っていることがある。分析によると、約 50 meq/g の水酸基価を有すると思われる。それは化学的に変性されたシスボリイソブレンではないが、チタネット硬化剤系と反応した。

対照組成物 (B2) も調製した。この実施例ではその対照組成物は、低分子量エラストマーとして商標名「DPR-400」として市販されている解重合天然ゴムを用いた。

試験組成物及び対照組成物は、用いた低分子量エラストマーを除き、正確に同じ配合物になっていた。両方の組成物の高分子量エラストマーは、中間的軟質ゴム (SXR-20) と標準マレーシアゴム (SMR-5) の、7.5 部 SXR-20 及び 2.5 部 SMR-5 (質量による) の比の混合物であった。

固体天然ゴムをパンバリーミキサーで、100°Cで ML (1+4) の粘度が約 40 に等しくなるまで混合した。高分子量エラストマー及び低分子量エラスト

密封材厚さ in.	試験組成物 (F N 8121)	密閉材厚さ 1n. 対照組成物 (F N 8120)			
		NTO 値 (mm)	NT O 値 (mm)	差 (mm)	差一前 (mm)
6.169	3.715	3.45	-0.30	3.71	3.18
7.162	4.111	4.37	0.25	4.08	4.04
6.99	4.117	4.57	0.41	4.11	4.12
6.35	4.32	4.75	0.43	4.19	4.60
5.08	4.38	5.33	0.25	4.60	4.05
3.91	4.111	4.95	0.84	4.22	4.72
2.51	3.80	4.24	0.41	4.04	4.39
1.27	4.01	5.19	0.18	4.11	4.32
0.54	4.29	4.12	0.13	4.29	4.50
1.27	4.05	4.34	0.28	4.09	4.55
2.54	4.09	4.47	0.38	4.19	4.32
3.81	4.34	4.57	0.23	4.47	4.73
5.08	4.19	4.57	0.38	4.45	4.65
6.35	3.84	4.34	0.51	3.96	4.12
6.99	3.78	4.29	0.51	3.86	4.14
7.162	3.78	4.06	0.25	3.89	4.29
8.89	3.48	3.12	0.36	3.66	4.03
				3.15	3.56
回転速度：中心線から 7. 62 cm 及び 8. 89 cm の時の平均厚さ減少					

マーを次の割合で一緒に混合した：

高分子量エラストマー 57. 14 部
低分子量エラストマー 42. 86 部

それらゴムをギッタード混合機中で、次の如き付加的密封材成分と一緒に混合した：

成分	p h r
ホモナイザー (ストラクトール MS-40)	42. 86
粘着化剤 (ビコバル 100-5)	14. 28
酸化防止剤 (ナウガード DSTDP)	0. 23
酸化防止剤 / オゾン防止剤 (フレクスゾン 11 L)	0. 11
酸化防止剤 (インガノックス 1035)	0. 11
酸化防止剤 (ポリガード)	0. 11
チタン酸テトラソリュブル硬化剤	2. 52

混合後の試験組成物は 50 の 2.9°C (75°F) ML (1+4) の未硬化ムーニー粘度、及び 2.9 の 6.5°C (150°F) MLP : ML (3+4) の硬化最大ムーニー粘度を持っていた。

混合後の対照組成物は 6.8 の 2.9°C (75°F) ML (1+4) の未硬化ムーニー粘度、及び 3.9 の 6.5°C (150°F) MLP : ML (3+4) の硬化最大ムーニー粘度を持っていた。

P 225/75 R 15 のタイヤサイズ及び 16.0 cm (6.281 n) のトレッド幅を有するタイヤを、タイヤ 1 本当たり 1.23 kg (2.71 ポンド) の試験密封材及び対照密封材を用いて調査した。タイヤを実施例 1 と同じ NTO 試験法を用いて密封材の流動性について測定した。次の結果が得られた。

中心線から の距離 (in)	密封材厚さ in. 試験組成物 (F2)			密封材厚さ in. 対照組成物 (B2)		
	NTO前	NTO後	差 (in)	NTO前	NTO後	差 (in)
1.50	0.114	0.054	-0.050	0.118	0.050	-0.068
3.00	-0.161	-0.160	-0.001	-0.153	-0.158	-0.005
2.75	0.173	0.136	-0.037	0.153	0.109	-0.044
2.50	0.183	0.167	-0.016	0.163	0.154	-0.009
2.00	0.145	0.186	0.041	0.167	0.187	0.020
1.50	0.161	0.176	0.015	0.151	0.200	0.049
1.00	0.148	0.156	0.018	0.141	0.186	0.045
0.50	0.114	0.142	0.028	0.160	0.163	0.003
0.25	0.145	0.144	-0.001	0.150	0.160	0.010
0.50	0.241	0.147	-0.094	0.066	0.137	0.071
1.00	0.139	0.144	0.005	0.139	0.168	0.030
1.50	0.145	0.151	0.006	0.151	0.167	0.016
2.00	0.171	0.181	0.010	0.177	0.202	0.025
2.50	0.214	0.182	-0.032	0.177	0.173	-0.004
2.75	0.216	0.157	-0.059	0.162	0.145	-0.017
3.00	0.174	0.107	-0.067	0.138	0.105	-0.033
3.50	0.067	0.080	-0.013	0.131	0.051	-0.080

回転流動：中央線から 2.75 in. 3 in. 及び 3.5 in の所での平均厚さ減少

中心線から 8.89 cm (3.5 in)、7.62 cm (3 in)、及び 6.99 cm (2.75 in) の位置での平均厚さの減少として回転流動性を測定した。鉄を含まない試験配合物の場合、回転流動性は 0.94 mm (0.0371 in) であり、鉄含有対照配合物の場合 1.32 mm (0.0521 in) であった。中心線から 8.89 cm (3.5 in)、7.62 cm (3 in)、及び 6.99 cm (2.75 in) の場所は、密封材流動性に最も重要な場所である。なぜなら、それらは、タイヤ中、遠心力によりタイヤの中心線の方への流れが最大になりやすい場所だからである。表 1 の結果は、本質的に鉄を含まない本発明の試験組成物の方が、鉄を含有する低分子量エラストマーを用いた密封材組成物に比較して、確かに小さい回転流動性を示している。

実施例 3

この実施例は実施例 2と同じであるが、タイヤに一周多くの（重量）密封材を用いた。密封材の重量が大きくなる程、流動する傾向は大きくなつた。試験組成物及び対照組成物は実施例 2の場合と同じであった。同じサイズのタイヤを用いた。

タイヤを、実施例 1の場合と同じ NTO 試験にかけた。次の表 3 は、得られた代表的試験結果を示している。その表では、本発明の試験密封材を 1.37 kg (3.01 ポンド) 用いたタイヤと、対照密封材を 1.37 kg (3.01 ポンド) 用いたタイヤとを比較できるように示している。

中心線から の距離 (in)	密封材厚さ in. 密封材 (A1)			密封材厚さ in. 密封材 (B2)		
	NTO前	NTO後	差 (in)	NTO前	NTO後	差 (in)
1.50	0.114	0.059	-0.055	0.161	0.090	-0.071
3.00	0.176	0.132	-0.044	0.168	0.131	-0.037
2.75	0.187	0.147	-0.045	0.202	0.164	-0.038
2.50	0.201	0.189	-0.092	0.205	0.196	-0.009
2.00	0.168	0.215	0.047	0.164	0.212	0.048
1.50	0.183	0.198	0.015	0.161	0.195	0.034
1.00	0.143	0.191	0.048	0.131	0.161	0.030
0.50	0.179	0.095	-0.084	0.125	0.142	0.017
0.25	0.163	0.037	-0.126	0.117	0.032	-0.085
0.50	0.182	0.168	-0.014	0.158	0.145	-0.013
1.00	0.149	0.165	0.016	0.144	0.168	0.024
1.50	0.176	0.197	0.021	0.152	0.196	0.044
2.00	0.187	0.201	0.014	0.182	0.215	0.033
2.50	0.195	0.184	-0.011	0.194	0.205	0.011
3.00	0.193	0.187	-0.006	0.163	0.164	-0.001
3.50	0.198	0.198	0.000	0.199	0.199	0.000

中心線から の距離 (in)	密封材厚さ in. 密封材 (A1)			密封材厚さ in. 密封材 (B2)		
	NTO前	NTO後	差 (in)	NTO前	NTO後	差 (in)
1.50	0.114	0.059	-0.055	0.161	0.090	-0.071
3.00	0.176	0.132	-0.044	0.168	0.131	-0.037
2.75	0.187	0.147	-0.045	0.202	0.164	-0.038
2.50	0.201	0.189	-0.092	0.205	0.196	-0.009
2.00	0.168	0.215	0.047	0.164	0.212	0.048
1.50	0.183	0.198	0.015	0.161	0.195	0.034
1.00	0.143	0.191	0.048	0.131	0.161	0.030
0.50	0.179	0.095	-0.084	0.125	0.142	0.017
0.25	0.163	0.037	-0.126	0.117	0.032	-0.085
0.50	0.182	0.168	-0.014	0.158	0.145	-0.013
1.00	0.149	0.165	0.016	0.144	0.168	0.024
1.50	0.176	0.197	0.021	0.152	0.196	0.044
2.00	0.187	0.201	0.014	0.182	0.215	0.033
2.50	0.195	0.184	-0.011	0.194	0.205	0.011
3.00	0.193	0.187	-0.006	0.163	0.164	-0.001
3.50	0.198	0.198	0.000	0.199	0.199	0.000

回転流動：中央線から 6.99 cm 7.62 cm 8.99 cm の所での平均厚さ減少
試験密封材 = 0.065 in 対照密封材 = 0.075 in

特表平7-501284 (8)

実施例2の場合と同様な結果が得られた。中心部から8.89cm(3.51n)、7.62cm(3.1n)、及び6.99cm(2.751n)の位置での平均厚さの減少としての回転流動性は、鉄を含まない試験配合物の場合、1.65mm(0.0651n)から1.78mm(0.0701n)まで変化し、鉄含有対照配合物の場合、1.70mm(0.0671n)から1.91mm(0.0751n)まで変化した。即ち、試験密封材では対照密封材よりも遥かに小さい回転流動性を示していた。

「LIR-50」含有密封材の硬化及び未硬化粘度が、「DPR-400」含有密封材のものよりも低いことを考慮に入れると、これらの結果で示される改良は特に重要である。粘度が低いと、流動傾向は一層大きくなる結果になるはずである。

実施例4

この実施例は、過酸化物硬化剤系を用いた、米国特許第4,913,209号明細書に記載されているような横層配合物の場合についての本発明の利点を示す。

本発明による試験密封材組成物を調製し、対照組成物と比較した。両方の組成物とし、6.1.25部の高分子量ゴム及び38.75部の低分子量ゴムを含んでいた。高分子量ゴムは、中間的軟質ゴム(SXR-20)と標準マレーシアゴム(SMR-5)との、7.5部SXR-20対25部SMR-5の比の混合物であった。

試験組成物中の低分子量ゴムは、商標名「LIR-50」として市販されている実施例2の合成ポリイソブレンであり、対照組成物では解重合した天然ゴムDPR-400であった。

上記試験及び対照組成物のバッチを分離するため、次の成分を添加した：

成分	pH
ホモナイザー(ストラクトールMS-40)	63.92
粘着化剤(ビコバル100S)	21.5
酸化防止剤(ナガードDSTDP)	0.24
酸化防止剤/オゾン防止剤(フレクスゾン11L)	0.12

表3 (メートル系)		密封材厚さ、 試験密封材1.374in(E1)		密封材厚さ、 対照密封材1.374in(A1)		
中心部から の距離 (in)	NTO前 (in)	NTO後 (in)	差 (in)	NTO前 (in)	NTO後 (in)	
0.59	2.95	1.50	-1.45	4.59	2.03	-2.56
7.62	4.57	2.84	-1.63	4.78	3.33	-1.45
6.99	4.75	3.61	-1.14	5.13	4.17	-0.97
6.35	5.11	4.57	-0.53	4.70	5.11	0.41
5.08	4.78	5.46	0.69	4.17	5.38	1.22
3.81	4.65	5.01	0.36	4.09	4.95	0.86
2.54	4.65	4.50	-0.05	3.33	4.09	0.76
1.27	4.53	4.12	-0.11	3.18	3.61	0.43
中央	4.45	4.14	-0.30	3.48	3.68	0.20
1.77	4.62	4.27	-0.35	3.76	4.01	0.25
2.34	4.81	4.19	-0.62	3.68	3.66	-0.02
3.01	4.87	5.00	0.13	3.86	4.36	1.12
5.08	4.75	5.11	0.36	4.62	5.72	1.09
6.35	4.95	4.67	-0.28	5.21	4.93	-0.28
6.39	5.05	3.45	-1.60	5.00	4.34	-0.66
7.12	5.16	2.24	-2.92	5.05	2.51	-2.54
9.09	5.67	1.45	-4.22	4.50	0.94	-3.56

回転運動：8.89cm、3.762cm及び6.99cmの所での平均厚さ減少
試験密封材=1.66in
対照密封材=1.91in

酸化防止剤(インガノックス1035) 0.12
酸化防止剤(ポリガード) 0.12
過酸化物硬化剤(ジカッパ40C) 1.11
P215/75R15タイヤの構造のためのウエブを与えた。密封材配合物を、米国特許第4,913,209号明細書に記載した手順に従い、ウエブに適用した。この特許の記載は参考のためにここに入れてある。両方の密封用組成物を、約9.1nの幅の層として内部裏打上に押出した。ポリビニルアルコール粘着性除去剤を密封材ウエブ複合体の1番目に噴霧し、乾燥して、タイヤの形成及び硬化中の取り扱いをし易いようにした。試験組成物及び対照組成物のムーニー粘度は次の通りであった。

試験 対照

23.9°C(75°F) AFDC(1+4)	8.6	7.6
65.6°C(150°F) MLP(3+4)	2.6	2.6

次にそれら複層体を用いてタイヤを形成した。四本のタイヤを作り、二本は試験組成物を含み、二本は対照組成物を含むものにした。タイヤは全て同じ硬化工程及び他の処理にかけた。

次にそれらタイヤを実施例1のNTO試験かけた。次の結果が得られた。

表4		対照密封材厚さ in. (B2)				
中心部から の距離 (in)	NTO前	NTO後	差 (in)	NTO前	NTO後	
3.00*	0.056	0.022	-0.036	0.017	0.014	-0.003
2.75*	0.111	0.032	-0.079	0.127	0.045	-0.082
2.50*	0.132	-0.047	-0.085	-0.134	-0.054	-0.080
2.00*	0.154	0.166	0.012	0.138	0.172	0.034
1.50*	0.125	0.159	0.034	0.139	0.150	0.011
1.00*	0.152	0.152	0.000	0.159	0.178	0.019
0.50*	0.140	0.110	-0.030	0.174	0.170	-0.004
中心部	0.151	0.150	-0.001	0.169	0.116	0.007
0.50*	0.166	0.160	-0.006	0.168	0.183	0.015
1.00*	0.183	0.164	-0.019	0.187	0.204	0.017
1.50*	0.192	0.170	-0.022	0.197	0.209	0.012
2.00*	0.200	0.198	-0.002	0.192	0.215	0.013
2.50*	0.139	0.170	0.031	0.144	0.075	-0.069
2.75*	0.108	0.035	-0.073	0.115	0.016	-0.019
3.00*	0.056	0.024	-0.032	0.058	0.027	-0.031

回転運動：中心部から2.5、2.75、及び3.0の所での平均厚さ減少
試験密封材=0.044in
対照密封材=0.064in

特表平7-501284 (9)

表4から、密封材の厚さの主な変化は、実施例1~3の場合のように、押出した密封材の縁の所で起きたことが分かる。対照組成物及び試験組成物の両方で、各様での外側の三つの測定点を除き、密封材の厚さは実質的に未変化のままであった。縁の所では、密封材はタイヤが受ける遠心力によってタイヤの中心の方へ押されていた。その沈没は、鉄を含まない密封材の場合、鉄を含む密封材に比較して確かに少なかった。平均厚さの減少は、鉄を含む密封材の場合、1.12mm(0.041in)であるのに対し鉄を含む密封材の場合、1.63mm(0.0641in)であった。

実施例5

この実施例は、試験組成物(E1)として、95重量部の「LIR-50」(化学的に変性されていない合成シースポリイソブレン)と、5重量部の「LIR-403」(1分子当たり3個のカルボキシル(COOH)基を有するカルボキシル化合成シースポリイソブレン)との混合物を用いた。両方の化合物とも本質的に鉄を含んでいない。試験組成物(E1)を、「DPR-400」を含む対照組成物(B1)と比較した。「DPR-400」は鉄含有量の大きいものである。タイヤサイズはP205/75R14であった。密封材の重量は測定しなかったが、目的の重量は1.13kg(2.48ポンド)であった。

試験組成物及び対照組成物は、低分子量エラストマーの組成を除き、同じであった。

高分子量エラストマーは、4.2.85phrの中間的軟質ゴム、14.28phrのSMR-5、及び0.07phrの「レナシット(VIII)」の混合物であった。対照組成物(B1)の低分子量エラストマーは4.2.86phrの「DPR-400」であった。試験組成物(E1)の低分子量エラストマーは、40.72phrの「LIR-50」と42.14phrの「LIR-403」であった。硬化剤は、実施例1の場合と同じ割合のTIPITであった。他の成分、ホモナイザー、粘着化剤、及び酸化防止剤は、実施例1の場合と同じで、同じ割合であった。但し組成物は冷間密封材を含んでいなかった。タイヤを実施例1の場合と同じNTO試験にかけた。結果を次の表5に示す。

表5 密封材厚さ in. 試験組成物(E1)

密封材厚さ in.	密封材厚さ in. 密封材成物(B1)		密封材厚さ in. 対照組成物(B2)	
	NTO前	NTO後	NTO前	NTO後
中心縫から の距離 の距離				
1.00*	0.121	0.105	-0.016	0.098
2.75*	0.161	0.152	-0.009	0.129
2.50*	0.174	0.192	-0.018	0.144
2.00*	0.161	0.161	-0.010	0.126
1.50*	0.190	0.195	-0.005	0.160
1.00*	0.162	0.161	-0.001	0.179
0.50*	0.194	0.195	-0.014	0.167
中央縫	0.156	0.176	0.022	0.173
0.50*	0.149	0.166	0.017	0.158
1.00*	0.164	0.164	-0.016	0.151
1.50*	0.190	0.190	-0.016	0.165
2.00*	0.179	0.195	0.025	0.176
2.50*	0.163	0.202	0.019	0.185
2.75*	0.179	0.171	-0.008	0.163
3.00*	0.178	0.178	-0.046	0.140
平均値±標準偏差 密封材厚さ = 1.63mm 対照密封材 = 1.12mm				

表5 密封材厚さ in. 対照組成物(E1)

密封材から の距離 (in)	密封材厚さ in. 対照組成物(B1)		密封材厚さ in. 対照組成物(B2)	
	NTO前 (in)	NTO後 (in)	密封材から の距離 (in)	NTO前 (in)
7.62	3.07	2.67	0.71	2.49
6.99	4.09	3.86	-0.23	3.28
6.35	4.43	4.88	0.46	3.66
5.08	4.09	4.85	0.76	3.73
3.81	4.81	4.95	0.13	4.06
2.54	4.11	4.09	-0.03	4.55
1.27	3.50	3.34	0.36	4.24
中点	3.96	4.52	0.56	4.39
1.27	3.78	4.22	0.43	4.01
2.54	4.13	5.28	1.12	3.04
3.01	4.83	5.23	0.41	4.75
5.00	4.55	5.21	0.66	4.85
6.15	4.65	5.11	0.40	4.70
6.99	4.55	4.34	-0.20	4.65
7.62	4.52	3.78	1.35	4.57
平均値±標準偏差 密封材厚さ = 1.12mm 対照密封材 = 1.63mm				

中心線から6.35cm(2.51in)、6.99cm(2.75in)、及び7.62cm(3.1in)の位置でとられた平均厚さの減少は、試験組成物(E1)の場合、0.33mm(0.013in)であり、対照配合物(B1)の場合、0.84mm(0.033in)であった。タイヤE1はタイヤB1よりも61%小さい回転流動性を示していた。上記結果及び他の観察に基づき、本発明の好ましい組成物は、低分子量エラストマーの一部分が、化学的に変性した合成シス-ポリイソブレンである混合物からなっていた。

本発明の上記記述から、当業者には改良、変化及び修正が認められるであろう。そのような当業者による改良、変化及び修正は次の請求の範囲によって含まれるものである。

International Application No. PCT/US 93/05843						
国際調査報告						
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If more than one classification is given, please state, before and after the International Patent Classification (IPC) or in both National Classification and IPC)						
Int.Cl. 5 B29C73/15; C08J21/00						
II. PRIOR ART SEARCHED						
International Classification						
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Classification System</th> <th style="text-align: right; padding: 2px;">Classification System</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">Int.Cl. 5</td> <td style="text-align: right; padding: 2px;">B29C C08J</td> </tr> </tbody> </table>			Classification System	Classification System	Int.Cl. 5	B29C C08J
Classification System	Classification System					
Int.Cl. 5	B29C C08J					
Information Searched other than International Classification as to the extent that such documents are disclosed in the Prior Art Search						
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT*						
Category	Character of Document, if not International, name, Corporation, or the like, of the inventor, applicant or assignee	Reference to Class No. I				
X	US-A-3 693 342 (H.FARBER ET AL.) 21 September 1976 cited in the application see claims	I-2,4-8				
X	DATABASE WI section Ch. Week 8315, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class 5 AH 0000027X & JP-A-58 037 015 (TOYO RUBBER IND KK) 4 March 1983 see abstract	I-8				
X	US-A-3 952 287 (Y.OKADO ET AL.) 27 April 1976 see claim 1	I-2,4-8				
<small>* Special categories of cited documents: +P "A" document following the general scope of the art which is not cited in the application but published at or after the international filing date. "B" document which may have impact on priority claims or which is cited in the application. "C" document which may have impact on priority claims or which is cited in the application. "D" document referring to an end product, use, manufacture or preparation of the claimed invention. "E" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. "F" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. </small>						
IV. CERTIFICATION						
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Filing of the International Search Report					
15 SEPTEMBER 1993	27.03.93					
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer					
EUROPEAN PATENT OFFICE	VAN HONKECH F.					

国際調査報告

US 9305843

SA 76835

This search lists the patent family members relating to the subject matter referred to in the above-mentioned International search report.
The numbers are as recorded in the European Patent Office EPO file no.
The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 15/09/93

Patent document cited in search report	Priorities date	Parent family members	Priorities date
US-A-3981342	21-09-76	AT-A, B 351378 25-07-79 AU-B- 497620 21-12-78 AU-A- 1179576 15-09-77 CA-A- 1179575 15-09-78 DE-A, C 2607914 15-09-76 DE-C- 2660094 09-12-82 FR-A, B 2303678 08-10-76 GB-A- 1540638 14-02-79 JP-C- 1165001 30-09-83 JP-D- 5113904 07-10-76 JP-B- 5601340 15-09-81 LU-A- 74543 27-09-77 NL-A- 7602542 14-09-76 SE-B- 431425 06-02-84 SE-A- 7602794 13-09-76 DE-A- 8101009 13-02-81 DE-A- 4614922 27-12-77	
US-A-3952287	27-04-76	JP-C- 888150 28-10-77 JP-A- 49039638 13-04-74 JP-B- 50039453 17-12-75	

For more details about this source: see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/73

フロントページの続き

(51)Int.Cl.
C 0 8 L 23/22
C 0 9 K 3/10
// B 2 9 K 21:00

識別記号 庁内整理番号 F I
L D D 7107-4 J
Z 9159-4 H

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成8年(1996)5月21日

【公表番号】特表平7-501284

【公表日】平成7年(1995)2月9日

【年通号数】

【出願番号】特願平6-502469

【国際特許分類第6版】

B29C 73/16	2126-4F
C08L 21/00	LBD 7211-4J
21/02	LAZ 7211-4J
23/16	LCY 7107-4J
23/20	LCZ 7107-4J
23/22	LDL 7107-4J
C09K 3/10	Z 9356-4H
// B29K 21:00	

手 紙 正 善

通

平成7年6月23日

牛守音午庁長官署

1. 事件の表示

平成6年特許願第502469号

2. 発明の名称

パンク密封材配合物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 ミュラントルシェルシュエテクニクソシエテ
アノニム

4. 代理人

居 所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
新大手町ビルディング331
電話 (3211) 3851 (代表)
氏 名 (6869) 江戸木守 合

5. 補正により減少する請求項の数

4

6. 補正の対象

請求の範囲

7. 補正の内容 別紙のとおり

8.添付書類の目録

同時に出願審査請求書を提出しております。

(請求の範囲第2項、第8項、第17項及び第18項を削除する)

請求の範囲

1. 50~90重量部の高分子量固体エラストマー、10~50重量部の低分子量液体エラストマー、及び架橋剤からなり、然も前記低分子量液体エラストマーの鉄含有量が10ppmより少ないと記載の密封材。

2. 低分子量液体エラストマーの少なくとも一部分が、ヒドロキシル、カルボキシル、又はアミノ基を有する化学的に変性されたものである請求項1に記載の密封材。

3. 架橋剤がチタン酸エステルである請求項2に記載の密封材。

4. 低分子量液体エラストマーが、熱練重合された天然ゴム、低分子量まで重合された合成シースポリイソブレン、液体射出重合ブチルゴム、液体ポリブテン、及び液体E P D Mからなる群から選択される請求項1に記載の密封材。

5. 架橋剤が、チタン酸エステル、キノイド硬化剤系、有機過酸化物、又は硫黄硬化剤系である請求項4に記載の密封材。

6. 低分子量エラストマーが、2,000~100,000の範囲の分子量を有する請求項1に記載の密封材。

7. 低分子量エラストマーが、反応性基を持つように化学的に変性されていないポリイソブレンと、化学的に変性され反応性基を有する合成シースポリイソブレンとの混合物であり、然も硬化に有効な量のチタン酸エステル架橋剤を更に含む請求項1に記載の密封材。

8. 低分子量エラストマーが、低分子量エラストマーの全重量に基づき、約2~5重量%の合成カルボキシル化シースポリイソブレンを含有する請求項7に記載の密封材。

9. カルボキシル化シースポリイソブレンが、1分子当たり約3個のカルボキシル基を有する請求項8に記載の密封材。

10. 高分子量固体エラストマー、低分子量液体エラストマー、及びチタン酸エステル架橋剤からなり、然も前記低分子量エラストマーが、(a)鉄含有量が10ppmより少なく、反応性基を持つように化学的に変性されては

特表平7-501284

いないポリイソブレンと、(b)混合物の全重量に基づき、化学的に活性され、チタン酸エスチルと反応することができる遊離カルボキシル基を有する部分的に重合されたシースポリイソブレン約2%～5%との混合物であり、然も前記部分的に重合されたシースポリイソブレンが1分子当たり約3個のカルボキシル基を有し、鉄含有量が10ppmより少ない、高圧チューブレスタイヤのための密封材。

11. 20～70の範囲の65.6°C (150°F) MLP : ML (3+4) の硬化最大ムーニー粘度を有する請求項10に記載の密封材。

12. 請求項1に記載の密封材を有する高圧タイヤ。

13. 845kPa (50psi) より大きな圧力に適用される請求項12に記載のタイヤ。

14. 請求項10に記載の密封材を有する高圧タイヤ。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.